



①⑨ **BUNDESREPUBLIK**
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 43 20 072 C 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
C 04 B 41/88
B 41 M 1/34

②① Aktenzeichen: P 43 20 072.9-42
②② Anmeldetag: 17. 6. 93
④③ Offenlegungstag: —
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 11. 5. 94

DE 43 20 072 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ **Patentinhaber:**

BK Ladenburg GmbH Gesellschaft für chemische
Erzeugnisse, 68526 Ladenburg, DE

⑦④ **Vertreter:**

Zellentin, R., Dipl.-Geologe Dr.rer.nat., 80331
München; Zellentin, W., Dipl.-Ing.; Grußdorf, J.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 67061
Ludwigshafen

⑦② **Erfinder:**

Klein, Thomas, Dr., 6900 Heidelberg, DE; Staffel,
Thomas, Dr., 6831 Plankstadt, DE; Neumann, Frank,
6840 Lampertheim, DE; Merkenich, Karl, Dr., 6149
Fürth, DE

⑤⑥ **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:**

DE-AS 20 12 304
DE 35 46 178 A
DE-OS 21 17 449
DD 2 24 026 A1
GB 1 17 432
RO 65 600(CA 93(8):78302q);
JP 62-2 65 163 A(CA 108(10):80703t);

⑤④ **Verfahren zum Färben von Keramikoberflächen**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum
Färben von Keramikoberflächen, wobei man die Oberfläche
mit einer wäßrigen Lösung von Goldsalzen mit einer Gold-
konzentration von 0,1-10% behandelt, das Wasser ver-
dampft und die Goldsalze bei Temperaturen von 300-1400°C
zersetzt.

DE 43 20 072 C 1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein neues Verfahren zur blau, lila oder rosa Färbung von Keramikoberflächen unter Verwendung von Goldsalzen.

Die Herstellung von rosa Farbtönen in der Keramischen Industrie erweist sich auch als relativ problematisch. Üblich ist die Erzeugung von Pigmentfarben, die durch Zusammensintern von verschiedenartigsten Metalloxiden erzeugt und mit Borsäure als Fließhilfsmittel auf die Keramikoberfläche aufgebracht werden. Beispielsweise ist in der DD 224026 ein Pinkfarbkörper beschrieben, der die ungefähre Zusammensetzung $2\text{CaCO}_3 \times \text{SnO}_2 \times 2\text{SiO}_2 \times \text{H}_3\text{BO}_3$ besitzt und 0,1–1,5% Cr_2O_3 als farbgebende Komponente enthält. Pishch et al., Steklo Keram (10), 23–24 (1986) beschreiben ein Pigment auf Korundbasis, welches Chrom, Bor, Zink und Calciumoxide als farbgebende Komponenten enthält und bei Temperaturen von 800–1400°C hergestellt wird. Lucacio et al. (RO 65600) beschreiben ein Aluminiumhydroxidpigment, welches mit Zinknitrat und Chromnitrat dotiert und bei 1300°C zu einem rosa Pigment kalziniert wird. Iijima et al. (JP 62265163) beschreiben eine rosafarbige Keramik, welche aus Zirkonoxid und Erbiumoxid zusammengesetzt ist. Nachteilig bei diesen Pigmentpulvern ist es, daß sie entweder der gesamten Keramikmasse zugefügt werden müssen und damit keine Musterung erlauben oder nur als dünne Schicht auf der Oberfläche der Keramik aufliegen und damit die Keramikoberfläche verändern und andererseits eine nachträgliche Bearbeitung der Oberfläche nicht mehr möglich ist.

Es ist bekannt, daß kolloidales Gold, welches durch Zinnoxid stabilisiert ist, tief rubinrote bis lilarote Färbungen ergibt (Cassius'scher Goldpurpur). Der Zusatz dieser Produkte zu Glas oder Glasuren ergibt entsprechend rubinrot bis lila gefärbte Gläser (Goldrubinglas). (S. Stephanov et al., Keramikglasuren, Wiesbaden/Berlin 1988, Seite 127).

Es ist ferner bekannt, daß Goldsulforesinate, welche in einem organischen Lösungsmittel suspendiert, auf eine keramische Oberfläche aufgetragen und bei 500–800°C gebrannt werden, einen dünnen Film aus metallischem Gold ergeben, welcher einen typischen Goldglanz aufweist (vgl. DE 41 22 131 C1, DE 40 03 796 C1 oder DE 38 09 541 C1).

Aus der DE 39 14 294 A1 ist ferner bekannt, Goldchlorokomplexe auf poröse keramische Trägermaterialien, welche Fe_2O_3 enthalten, aufzutragen und bei Temperaturen von 300–500°C zu kalzinieren. So hergestellte Trägermaterialien sind imstande, die Oxidation von Kohlenmonoxid mit Luftsauerstoff bei Temperaturen von unter 50°C zu katalysieren.

Die DE-OS 21 17 449 beschreibt die Verwendung von Metallsalzen, unter anderem auch Goldchlorid, zum Färben von Keramik, wobei die Metallsalze durch Brennen in die gefärbten Metalloxide überführt werden sollen. Im Fall von Gold und Platinsalzen wird dabei das entsprechende Element gebildet und eine gold- bzw. silberfarbene Schicht entstehen.

Aus der DE 35 46 178 A1 ist das Einbrennen von Edelmetallen (Au, Pt, Ag) auf Keramik, unter Bildung einer gold- bzw. silberfarbenen Beschichtung bekannt, welche anschließend durch Überziehen mit weiteren Farblösungen, unter Bildung eines Lüstereffekts, verziert werden.

Aus der GB 117 432 ist das Überziehen von Porzellan mit einer Platinschicht bekannt, welche aus einem entsprechenden Platinchlorid/Phenylhydrazin-Gemisch als metallischer Überzug gebildet wird. Diese relativ massive Metallbeschichtung dient dem Schutz des Porzellans vor chemischer Zerstörung.

Aus der DE-AS 20 12 304 ist das Färben von Keramik mit Cobalt, Chrom, Mangan, Eisen oder Titansalzlösungen bekannt, wodurch verschiedene Oxidfarben gebildet werden. Eine Färbung mit Gold ist darin nicht erwähnt, und es ist daher auch nicht zu entnehmen, daß damit Blau- oder Rosafärbungen erzielt werden können.

Es stellte sich daher die Aufgabe, ein neues Verfahren zum Färben, insbesondere Rosafärben, von Keramikoberflächen zu finden, bei dem die Färbung nachträglich in die Oberflächenschicht des keramischen Materials eingebracht werden kann und diese etwa 0,5–2 mm tief verfärbt, so daß sowohl eine Musterung, als auch eine Bearbeitung der Oberfläche möglich ist.

Diese Aufgabe wird durch die im Hauptanspruch wiedergegebenen Merkmale gelöst und durch die in den Unteransprüchen wiedergegebenen Merkmale gefördert.

Überraschenderweise lassen sich verdünnte wäßrige Lösungen von Goldsalzen, insbesondere Goldchloriden, wie Gold(III)-Chlorid, Tetrachlorogoldsäure, welche als Monohydrat und Trihydrat handelsüblich ist, zur Einfärbung der Oberflächen von Keramikkörpern wie Fliesen oder Porzellan verwenden. Durch Kalzinieren der so oberflächlich eingefärbten Körper wird auf sehr einfache Weise eine rosa Färbung erhalten. Die Auftragung der Goldlösungen kann in üblicherweise durch Sprühen, Tauchen, Malen, Drucken usw. mit einer wäßrigen Lösung bestimmter Konzentration der vorerwähnten Salze auf die zu färbenden Körper erfolgen. Nach dem Trocknen werden die Körper dann in einen geeigneten Ofen bei einer definierten Temperatur zwischen 300–1400°C, vorteilhafterweise etwa 800–1200°C und insbesondere zur Erzeugung einer Rosafärbung bei 1140°C gebrannt, wobei die Brenndauer etwa eine halbe bis fünf Stunden, vorzugsweise ein bis zwei Stunden beträgt. Durch das Brennen werden die Goldsalze pyrolysiert und elementares Gold in feinverteilter Form gebildet. Maßgeblich für den Farbeindruck ist die Größe und die Verteilung der Goldpartikel, welche durch Brenntemperatur und Brenndauer gesteuert wird. Bei Temperaturen von etwa 300–400°C ist der erhaltene Farbton blau und geht bei Temperaturen von 400–1000°C in lila über, um bei Temperaturen von über 1000°C einen reinen Rosaton zu ergeben. Wichtig ist auch die Konzentration der Goldsalzlösungen, da unterhalb von etwa 0,1 Gew.-% der Farbeindruck zu blaß wird und oberhalb von 10 Gew.-% der Farbeindruck nach dem Brennen in einen für metallisches, amorph verteiltes Gold, typischen Brauntönen umschlägt. Bevorzugt wird daher insbesondere ein Bereich von 0,3–5% Gold in der verwendeten Tränklösung.

Der nach dem Brennen erhaltene Farbeindruck kann objektiv mit Hilfe eines L/A/B-Systems wiedergegeben werden. In diesem System steht L für die Helligkeit, während A und B sowohl den Farbton als auch die Sättigung

angeben. A bezeichnet dabei die Position auf einer Rot-Grün-Achse und B die Position auf einer Gelb-Blau-Achse.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse von Brennversuchen mit Fliesen, die mit unterschiedlich konzentrierten Goldchloridlösungen besprüht und bei einer einheitlichen Temperatur von 1140°C gebrannt wurden, wiedergegeben (dabei wurden 0,06 g der Goldlösung auf 1 cm² Fliesenoberfläche aufgetragen).

In der Tabelle II sind die Versuche mit einer 1%igen Goldlösung wiederholt, aber die Brenntemperatur in mehreren Schritten verändert. Es zeigt sich, daß der Farbeindruck von niederen Temperaturen (blau) zu mittleren Temperaturen (lila) bis zu hohen Temperaturen (rosa) sich verändert. Die Brennzeit wurde in beiden Versuchen einheitlich mit 1 Stunde festgelegt.

Überraschenderweise scheint die Natur des Keramikkörpers nur einen geringen Einfluß auf die Färbung zu nehmen, da sich Fliesen und Porzellanscherben unter gleichen Auftrags- und Brennbedingungen etwa in gleicher Weise färben. Voraussetzung ist nur, daß die Scherben nicht farbig brennen und somit den Farbton der Goldpartikel überdecken. Die gefärbte Schicht weist eine Dicke von ungefähr 0,5–2 mm, insbesondere etwa 1 mm auf, so daß es möglich ist, Rauigkeiten der Scherben abzuschleifen (ca 0,3–0,5 mm) und die Oberfläche zu polieren, ohne den Farbeindruck zu entfernen. Bei insbesondere hart gebrannten Fliesen lassen sich sehr trittstabile, oberflächlich polierte Produkte herstellen. Mit entsprechenden Drucktechniken lassen sich beispielsweise Marmoreffekte für Fußbodenplatten erzeugen, wobei die erzeugten Produkte natürlichem Marmor aufgrund ihrer Festigkeit überlegen sind, andererseits wesentlich preiswerter hergestellt werden können.

Tabelle 1

Konz. an Au in Gew.%	L* (Mittelwert)	a* (Mittelwert)	b* (Mittelwert)	Brenntemp. in °C
0% (unbehandelt)	73.1	+ 1.3	+ 12.6	1140
0.3%	68.6	+ 10.8	+ 13.4 (rosa)	1140
1.25%	67.7	+ 10.1	+ 13.2 (rosa)	1140
2.5%	63.2	+ 9.4	+ 14.2 (rosa)	1140
5 %	60.7	+ 9.5	+ 14.0 (rosa)	1140
10%	57.5	+ 10.0	+ 20.4 (braun)	1140
2.5%	55.85	+ 3.60	- 4.00 (blau)	300

Tabelle 2

g Lösung/cm ² Fliese	L* (Mittelwert)	a* (Mittelwert)	b* (Mittelwert)	Brenntemp. in °C
0.06	52.32	+ 3.79	- 3.96 (blau)	400°C
0	70.5	+ 4.00	+ 9.19	400°C
0.06	53.31	+ 6.58	- 3.09 (blau)	600°C
0	75.82	+ 7.75	+ 13.98	600°C
0.06	61.01	+ 12.34	- 0.79 (lila)	800°C
0	78.08	+ 8.34	+ 13.92	800°C
0.06	60.59	+ 16.41	+ 1.27 (lila)	1000°C
0	82.48	+ 4.63	+ 11.25	1000°C
0.06	51.11	+ 13.32	+10.00 (rosa)	1140°C
0	66.46	+ 0.70	+ 14.61	1140°C

Patentansprüche

1. Verfahren zum blau, lila oder rosa Färben von Keramikoberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche mit einer wäßrigen Lösung von Goldsalzen mit einer Goldkonzentration von 0,1–10%

behandelt, das Wasser verdampft und die Goldsalze bei Temperaturen von 300—1400°C zersetzt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Goldsalzlösung eine Konzentration von 0,3—5,0% aufweist und durch Sprühen, Tauchen, Malen oder Drucken aufgebracht wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzung der Goldsalze bei Temperaturen von 800—1200°C, insbesondere 1140°C, durchgeführt wird.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß als Goldsalz Gold-(III)-chlorid oder Tetrachlorogoldsäure verwendet wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

1/67/6

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0004076245

WPI ACC NO: 1987-178714/198726

Coloured metal salt glaze solns. - contg. organic solvents and polymers as thickeners, for screen printing ceramics with diffuse coloured patterns

Patent Assignee: DEGUSSA AG (DEGS)

Inventor: PFAFF P

Patent Family (5 patents, 9 countries)

Patent		Application				
Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update
DE 3545603	A	19870625	DE 3545603	A	19851221	198726 B
EP 230534	A	19870805	EP 1986115239	A	19861104	198731 E
JP 62158183	A	19870714	JP 1986304061	A	19861222	198733 E
BR 198606302	A	19871006			198745	E
DE 3545603	C	19871223	DE 3545603	A	19851221	198751 E

Priority Applications (no., kind, date): DE 3545603 A 19851221

Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing	Notes
--------	------	-----	----	-----	--------	-------

DE 3545603	A	DE	3	0		
------------	---	----	---	---	--	--

EP 230534	A	DE				
-----------	---	----	--	--	--	--

Regional Designated States,Original: BE DE ES FR GB IT NL

BR 198606302	A	PT				
--------------	---	----	--	--	--	--

DE 3545603	C	DE		0		
------------	---	----	--	---	--	--

Alerting Abstract DE A

Coloured glaze with diffuse contours is produced on ceramic surfaces by mechanical application of viscous, aq. metal salt solns. contg. organic solvents and thickeners. New is the use of metal salt solns. contg. (a) 1,2-dihydroxyethane, 1,2-dihydroxypropane, 1,3-dihydroxy propane, 1,2,3-trihydroxypropane, their ethers and esters, and/or diacetone alcohol as organic solvent, (b) finely dispersed, inorganic materials and/or high mol. wt. organic plastics, sol. in the solvents, as thickening agents. Pref. the finely dispersed inorganic material is bentonite, pyrolysed and/or pptd. silicic acids with particle sizes of less than or equal to 10 microns, and the synthetic plastics are polyoxyethylene, hydroxyethyl cellulose, polyvinyl methyl ether, polyvinyl alcohol and/or polyvinyl pyrrolidone. Additional powdered ceramic pigments may be present in the metal salt solns.

ADVANTAGE - The long-term stable glaze may be a screen or transfer printed on to the ceramic body, achieving similar effects to glazes brushed on by hand.

ADVANTAGE - In an example, a soln. contg. 35.0 pts. wt. hydrated cupric chloride, 30.0 pts. wt. of 1,2-dihydroxyethane, 15.0 pts. wt. polyoxyethylene with a mol. wt. of 35,000, 12.0 pts. wt. of water, 5.0 pts. wt. of polyoxyethylene sorbitan ether and 3.0 pts. wt. of a non-ionic tenside were screen printed (30 filament/cm. mesh) on to a ceramic body, overglazed with a transparent lead glaze and fired at 1050 deg.C to give a

diffuse, blue-green glaze.

Equivalent Alerting Abstract DE C

Coloured glaze with diffuse contours is produced on ceramic surfaces by mechanical application of viscous, aq. metal salt solns. contg. organic solvents and thickeners. New is the use of metal salt solns. contg. (a) 1,2-dihydroxyethane, 1,2-dihydroxypropane, 1,3-dihydroxy propane, 1,2,3-trihydroxypropane, their ethers and esters, and/or diacetone alcohol as organic solvent, (b) finely dispersed, inorganic materials and/or high mol. wt. organic plastics, sol. in the solvents, as thickening agents. Pref. the finely dispersed inorganic material is bentonite, pyrolysed and/or pptd. silicic acids with particle sizes of less than or equal to 10 microns, and the synthetic plastics are polyoxyethylene, hydroxyethyl cellulose, polyvinyl methyl ether, polyvinyl alcohol and/or polyvinyl pyrrolidone. Additional powdered ceramic pigments may be present in the metal salt solns.

ADVANTAGE - The long-term stable glaze may be a screen or transfer printed on to the ceramic body, achieving similar effects to glazes brushed on by hand.

ADVANTAGE - In an example, a soln. contg. 35.0 pts. wt. hydrated cupric chloride, 30.0 pts. wt. of 1,2-dihydroxyethane, 15.0 pts. wt. polyoxyethylene with a mol. wt. of 35,000, 12.0 pts. wt. of water, 5.0 pts. wt. of polyoxyethylene sorbitan ether and 3.0 pts. wt. of a non-ionic tenside were screen printed (30 filament/cm. mesh) on to a ceramic body, overglazed with a transparent lead glaze and fired at 1050 deg.C to give a diffuse, blue-green glaze.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 230 534
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86115239.5

81 Int. Cl. 4: C04B 41/81

22 Anmeldetag: 04.11.86

30 Priorität: 21.12.85 DE 3545603

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.08.87 Patentblatt 87/32

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

71 Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

72 Erfinder: Pfaff, P., Dr.
Buchenweg 4
D-6242 Kronberg(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von Dekoren mit diffusen Konturen auf keramischen Oberflächen.

57 Zur Herstellung von farbigen Dekoren mit diffusen Konturen auf keramischen Oberflächen mittels Siebdruck verwendet man Metallsalzlösungen, die

a) als organische Lösungsmittel 1,2-Dihydroxyäthan, 1,2-Dihydroxypropan, 1,3-Dihydroxypropan, 1,2,3-Trihydroxypropan, deren Äther und Ester, und/oder Diazetonalkohol und

b) als Verdickungsmittel feindisperse anorganische Stoffe und/oder in diesen Lösungsmitteln lösliche hochmolekulare, organische Kunststoffe enthalten.

EP 0 230 534 A1

Verfahren zur Herstellung von Dekoren mit diffusen Konturen auf keramischen Oberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von farbigen Dekoren mit diffusen Konturen auf keramischen Oberflächen durch mechanisches Auftragen von viskosen wässrigen Metallsalzlösungen, die organische Lösungsmittel und Verdickungsmittel enthalten.

Dekore auf keramischen Oberflächen werden normalerweise dadurch erzeugt, daß man mit Siebdrucköl oder Spezialölen angepasste keramische Farben auf den keramischen Scherben oder die Glasur druckt oder als Abziehbild oder im Umdruck auf diese überträgt. Die Eigenheit dieser Druckverfahren ist ein kantenscharfer Druck; die gedruckte keramische Farbe behält auch nach dem Brand die Druckkonturen bei. Nur wenn die keramische Farbe mit der Glasur reagiert, sogenannte Reaktivfarben, werden die Konturen des Druckes verändert.

Nach W. Lehnhäuser, Glasuren und ihre Farben Wilhelm-Knapp-Verlag, Düsseldorf, 3. Auflage 1973, Seite 163-165, ist es bekannt, mit viskosen wässrigen Metallsalzlösungen, die organische Lösungsmittel und Verdickungsmittel enthalten können, farbige Dekore und Glasuren herzustellen. Dazu werden Metallsalze mit Wasser, Alkohol, Glycerin, Sirup und/oder Tylose (Celluloseäther) versetzt und mit einem Pinsel auf die keramische Oberfläche aufgetragen. Nach dem Brennen erhält man diffuse Konturen. Dieses Verfahren wird allerdings fast ausschließlich im kunstgewerblichen Bereich angewendet, da man diese Lösungen nicht maschinell verdrucken kann. Außerdem sind die Lösungen nicht stabil, da die Viskositätserhöhenden Zusätze Sirup und Celluloseäther mit den farbgebenden Schwermetallen über längere Zeiträume reagieren und zu Ausflockungen führen.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von farbigen Dekoren mit diffusen Konturen auf keramischen Oberflächen durch mechanisches Auftragen von viskosen wässrigen Metallsalzlösungen, die organische Lösungsmittel und Verdickungsmittel enthalten, zu entwickeln, das maschinell im Siebdruck oder Umdruckverfahren durchgeführt werden kann und bei dem die Metallsalzlösungen über längere Zeiträume stabil bleiben.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Metallsalzlösungen verwendet, die

a) als organische Lösungsmittel 1,2-Dihydroxyäthan, 1,2-Dihydroxypropan, 1,3-Dihydroxypropan, 1,2,3-Trihydroxypropan, deren Äther und Ester, und/oder Diazetonalkohol und

b) als Verdickungsmittel feindisperse anorganische Stoffe und/oder in diesen Lösungsmitteln lösliche hochmolekulare organische Kunststoffe enthalten.

5 Vorzugsweise verwendet man als feindisperse anorganische Stoffe Bentonite, pyrogene und/oder gefällte Kieselsäuren mit Teilchengrößen $\leq 10 \mu\text{m}$ und als hochmolekulare organische Kunststoffe Polyoxyäthylen, Hydroxyäthylcellulose, Polyvinylmethyläther, Polyvinylalkohol und/oder Polyvinylpyrrolidon.

10 Außerdem ist es für manche Anwendungszwecke vorteilhaft, wenn die Metallsalzlösungen noch pulverförmige keramische Farben enthalten.

15 Diese Metallsalzlösungen werden von den porösen keramischen Oberflächen aufgesaugt und können durch Kapillareffekte und Diffusion relativ große Strecken zurücklegen, so daß man nach dem Brand diffuse, verschwommene Konturen erhält, ohne daß das Dekor, wie bei Reaktivfarben, reliefartig wird und an chemischer Beständigkeit verliert.

20 Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Metallsalzlösungen sind sehr stabil und zeigen auch über lange Zeiträume keinerlei Ausflockungen.

25 Beim Brennen zerfällt das Metallsalz und bildet ein Oxid, das mit den keramischen Scherben und der Glasur unter Ausbildung einer Färbung reagiert.

30 Als Metallsalze werden Salze von Metallionen verwendet, die Gläser färben, wie Kobalt, Kupfer, Nickel, Mangan, Eisen, Chrom, Silber, Gold und Platinmetalle, Daneben aber auch Salze solcher Stoffe, die die Färbung einer Glasur oder eines Scherbens ändern.

35 In der baukeramischen Industrie müssen Siebdruckfarben stundenlang mit reproduzierbarem Ergebnis verdruckbar sein und dürfen auch bei längeren Pausen nicht im Sieb eintrocknen. Obige Metallsalzlösungen trocknen nicht ein und sind daher für den Siebdruck sehr gut geeignet. Die verwendeten Lösungsmittel besitzen alle eine Verdunstungszahl, die größer als 10 ist.

40 Zum Druck auf den saugfähigen keramischen Scherben müssen die Druckfarben außerdem wasser- und druckverträglich sein, damit die wässrige Glasursuspension den Druck einwandfrei benetzt und nicht abperlt. Aber auch zum Druck auf die ungebrannte Glasur werden wasser- und druckverträgliche Pasten bevorzugt, da dann keine besonderen Arbeitsschutz- und Brandschutzmaßnahmen erforderlich sind. Auch diese Forderung wird von den obigen Metallsalzlösungen erfüllt.

Bei den Polyolen 1,2-Dihydroxyäthan, 1,2- und 1,3-Dihydroxypropan, 1,2,3-Trihydroxypropan, Diazetonalkohol und den daraus hergestellten Äthern und Estern handelt es sich um wasserlösliche organische Lösungsmittel, die mit den färbenden Metallsalzen verträglich sind.

Durch den Zusatz von feindispersen Bentonit oder feindispersen Kieselsäuren läßt sich das Fließverhalten der Metallsalzlösungen verbessern. Zur Erzielung der gewünschten Verlaufeigenschaften benötigt man hochviskose, fließfähige Druckpasten, die man durch das Auflösen hochmolekularer Stoffe erhält, die aber die gelösten Metallsalze nicht wieder ausfällen dürfen. Nur Stoffe, wie Hydroxy- bzw. Propoxy-Cellulose, Polyvinylmethyläther, Polypyrrolidon, Polyvinylalkohol und Polyglykole sind mit den verwendeten organischen Lösungsmitteln und den hohen Metallsalzkonzentrationen gleichzeitig verträglich.

Die Metallsalzlösungen enthalten vorzugsweise 10 bis 40 % Metallsalz, 30 bis 80 % organisches Lösungsmittel und 1 bis 20 % Verdickungsmittel.

Fügt man der Metallsalzlösung noch keramische Farben in kontrastierenden Farbtönen bei, z.B. eine Unterglasurfarbe aus Zirkon-Praseodym-Gelb zu einer Kupfersalzlösung, so erhält man in einem Druck ein zweifarbiges Dekor. Die gelbe Unterglasurfarbe bleibt als Liniendekor ortsfest, die Kupfersalzlösung tritt seltlich aus. Man erhält einen gelblich grünen Strickdekor, dessen Konturen mit einem bis 5 mm breiten, blaugrünen Saum umgeben sind.

Folgende Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern:

1. Eine Lösung der Zusammensetzung:

Kupfer(II)-chloridhydrat		
$\text{CuCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	35,0 Gew.-Teile	
1,2-Dihydroxyäthan	30,0 Gew.-Teile	
Polyoxäthylen (M = 35.000)	15,0 Gew.-Teile	
Wasser	12,0 Gew.-Teile	
Polyoxäthylen-Sorbitan-Äther	5,0 Gew.-Teile	
nichtionisches Tensid	3,0 Gew.-Teile	

wird mit einem Siebdruckgewebe (30 Faden/cm) auf einen keramischen Scherben gedruckt, mit einer bleihaltigen Transparentglasur glasiert und bei 1050° C gebrannt. Man erhält ein diffuses, blaugrünes Dekor.

2. Eine Lösung aus

Manganchlorid $\text{MnCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	25 Gew.-Teile
1,2,3-Trihydroxypropan	50 Gew.-Teile
Hydroxyäthylcellulose	4 Gew.-Teile
Wasser	21 Gew.-Teile

wird wie in Beispiel 1 verarbeitet. Man erhält ein diffuses, braunes Dekor.

Die Metallsalzlösungen werden je nach Anwendungszweck auf Viskositäten zwischen 50 mPa.s bis 1000 Pa.s eingestellt.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von farbigen Dekoren mit diffusen Konturen auf keramischen Oberflächen durch mechanisches Auftragen von viskosen wässrigen Metallsalzlösungen, die organische Lösungsmittel und Verdickungsmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man Metallsalzlösungen verwendet, die

a) als organische Lösungsmittel 1,2-Dihydroxyäthan, 1,2-Dihydroxypropan, 1,3-Dihydroxypropan, 1,2,3-Trihydroxypropan, deren Äther und Ester, und/oder Diazetonalkohol und

b) als Verdickungsmittel feindisperse anorganische Stoffe und/oder in diesen Lösungsmitteln lösliche hochmolekulare, organische Kunststoffe enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als feindisperse anorganische Stoffe Bentonite, pyrogene und/oder gefällte Kieselsäuren mit Teilchengrößen $\leq 10 \mu\text{m}$ und als hochmolekulare organische Kunststoffe Polyoxäthylen, Hydroxyäthylcellulose, Polyvinylmethyläther, Polyvinylalkohol und/oder Polyvinylpyrrolidon eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsalzlösungen zusätzlich pulverförmige keramische Farben enthalten.

**Nummer der Anmeldung**

EP 86 11 5239

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y	GB-A- 500 001 (DEGUSSA) * Seite 1, Zeilen 31-62 *	1-3	C 04 B 41/81
Y	DE-C- 472 583 (SFINK) * Seite 1, Zeilen 12-23 *	1-3	
A	DE-C- 498 588 (CANOVA-MARMOR-WERKSTÄTTEN) * Seite 1, Zeilen 1-24 *	1	
A	GB-A- 929 417 (FERRO CORP.) * Seite 1, Zeilen 49-62 *		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 04 B 41/00 B 44 C 1/00 B 05 D 5/00
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-04-1987	Prüfer DAELEMEN P.C.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Numéro de publication: **0 329 565 B1**

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

49 Date de publication de fascicule du brevet: **07.12.94** 51 Int. Cl.5: **A61C 7/00**

21 Numéro de dépôt: **89400456.3**

22 Date de dépôt: **17.02.89**

54 **Dispositif de fixation d'arc en orthodontie.**

30 Priorité: **19.02.88 FR 8802017**

43 Date de publication de la demande:
23.08.89 Bulletin 89/34

45 Mention de la délivrance du brevet:
07.12.94 Bulletin 94/49

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

59 Documents cités:
EP-A- 0 161 831
FR-A- 2 559 059
US-A- 4 322 206

73 Titulaire: **Sadoun, Michael**
3 Avenue Séverine
F-92400 Courbevoie (FR)

72 Inventeur: **Sadoun, Michael**
1bis avenue Séverine
F-92400 Courbevoie (FR)
Inventeur: **Decker, Alain**
113, avenue Gabriel Péri
F-91700 Sainte Geneviève des Bois (FR)

74 Mandataire: **Nony, Michel et al**
Cabinet NONY & CIE
29, rue Cambacérès
F-75008 Paris (FR)

EP 0 329 565 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention est relative à un nouveau dispositif de fixation d'arc en orthodontie et à son procédé de fabrication.

On sait que l'on utilise couramment en orthodontie des dispositifs connus sous le nom de "bracket" qui sont collés sur la face externe des dents et qui sont rendus solidaires d'un fil métallique qui exerce des contraintes élastiques permettant de modifier les positions relatives des dents concernées.

De tels brackets sont actuellement réalisés en acier inoxydable ou en alliage nickel/chrome, ce qui les rend inesthétiques car très visibles lorsqu'ils sont appliqués sur la denture.

Il est également connu de réaliser ces brackets à l'aide de matières plastiques transparentes mais celles-ci se dégradent chimiquement après des temps d'utilisation assez courts et ne présentent pas une rigidité mécanique suffisante.

Le document FR-A-2 559 059 décrit un bracket réalisé en zircone, partiellement stabilisé, mais qui ne comporte pas d'adjonction d'oxyde de fer, de l'oxyde de manganèse ou de l'oxyde de nickel dans la masse, avant frittage pour influencer la teinte et translucidité du bracket.

On a également imaginé de réaliser des brackets en alumine frittée, mais ces derniers sont fragiles et d'un prix de revient élevé.

La présente invention concerne des brackets faciles à réaliser économiquement, présentant d'excellentes qualités mécaniques notamment en ce qui concerne leur ténacité et dont l'aspect, notamment en ce qui concerne la teinte et la translucidité, correspond à celui des dents sur lesquelles ils doivent être collés.

La présente invention a pour objet un bracket en céramique, caractérisé par le fait qu'il est réalisé en oxyde de zirconium partiellement stabilisé additionné d'oxydes de métaux de transition et fritté, qu'il est non poreux et qu'il possède une teinte et une translucidité correspondant sensiblement à celles des dents.

Dans un mode de réalisation préféré le grain de la céramique est inférieur à 0,5 microns en étant par exemple compris entre 0,2 et 0,5 microns.

Selon l'invention, il est également avantageux qu'en dehors des additifs indiqués ci-dessus l'oxyde de zirconium contienne moins de 0,01 pour cent en poids d'impuretés.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication de brackets, caractérisé par le fait que l'on prépare une poudre d'oxyde de zirconium (zircone) partiellement stabilisé; que l'on y ajoute un liant organique soluble dans l'eau et un ou plusieurs oxydes de métaux de transition dans

des proportions correspondant à la teinte et au degré de translucidité que l'on desire conférer au bracket; que l'on atomise la poudre d'oxyde de zirconium partiellement stabilisé pour obtenir des agglomérats de particules; que l'on moule par pressage le mélange ainsi obtenu afin d'obtenir une ébauche crue; qu'éventuellement on usine cette ébauche crue pour lui donner sa forme et/ou son état de surface définitif; et que l'on soumet l'ébauche à un frittage.

Conformément à l'invention on utilise de préférence une poudre d'oxyde de zirconium pur qui contient moins de 0,01 % d'impureté.

Conformément à l'invention, l'oxyde de zirconium (ZrO_2) est par exemple partiellement stabilisé par adjonction de faibles proportions d'oxyde.

A cet effet, on peut par exemple ajouter à la zircone environ 3 à 8 % et de préférence 3 à 5 % d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3), 3 à 10 % et de préférence 3 à 5 % d'oxyde de calcium (CaO), 8 à 15 % et de préférence 8 à 10 % d'oxyde de magnésium (MgO), ou 11 à 20 et de préférence 14 à 17 % d'oxyde de cérium (CeO_2), tous ces pourcentages étant donnés en poids.

L'oxyde de zirconium ainsi partiellement stabilisé se présente sous la forme d'une poudre dont la granulométrie est avantageusement comprise entre 0,02 et 1 micron et de préférence entre 0,1 et 1 micron.

Conformément à l'invention, la poudre d'oxyde de zirconium partiellement stabilisé, est mélangée à un liant organique soluble dans l'eau dans une proportion, comprise par exemple entre 0,5 et 5 % en poids de liant, puis atomisée.

On peut avantageusement utiliser un liant thermostable tel que par exemple un alcool de polyvinyle, une cire, une résine acrylique ou de la dextrine.

Conformément à l'invention on incorpore également au mélange un ou plusieurs oxydes de métaux de transition tels que l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse, ou l'oxyde de nickel.

Le choix et les proportions des différents oxydes utilisés s'effectuent en fonction de la coloration que l'on désire donner au bracket réalisé selon l'invention et au degré de translucidité que l'on désire obtenir.

Ces oxydes métalliques peuvent être incorporés soit sous forme pulvérulente ou soit sous forme de sels solubles dans l'eau qui sont mis en solution avant l'atomisation de la poudre et qui, après calcination, libèrent l'oxyde correspondant lors du frittage. Cette dernière méthode présente l'avantage de permettre une bonne répartition des oxydes, une homogénéité de la couleur et une rapidité de réaction.

C'est ainsi que l'on peut utiliser du sulfate de fer hydraté $Fe(SO_4) \cdot 7H_2O$ dans une proportion

par exemple de 0,02 % à 0,5 % du poids d'oxyde de zirconium, du sulfate de manganèse hydraté $Mn(SO_4)$, H_2O dans une proportion par exemple de 0,001 % à 0,03 % du poids d'oxyde de zirconium ou du sulfate de nickel $Ni(SO_4)$, $6H_2O$ dans une proportion par exemple de 0,02 % à 0,5 % du poids d'oxyde de zirconium.

Conformément à l'invention, on procède ensuite à une agglomération des particules d'oxyde de zirconium partiellement stabilisé pour obtenir, par une technique classique d'atomisation, des agglomérats de forme de préférence sensiblement sphérique. Ces agglomérats de grains ont par exemple un diamètre compris entre 50 et 200 microns, et de préférence compris entre 80 et 100 microns.

Conformément à l'invention, l'ébauche est obtenue de préférence par pressage uniaxial dans un moule réalisé par exemple en carbure de tungstène, le sens du pressage s'effectuant dans la direction des rainures qui sont réalisées sur le bracket pour positionner le fil métallique et retenir les attaches de ce dernier sur le bracket.

Ce pressage peut être avantageusement réalisé avec des pressions de l'ordre de 750 à 3000 kilos par cm^2 ce qui permet d'obtenir des ébauches crues dont la densité varie d'environ 2,5 à plus de 3,5 grammes par centimètre cube.

Pour réaliser le pressage de l'ébauche crue, le mélange contenant le plastifiant est de préférence porté préalablement à une température d'environ 80 à 130 degrés, ce qui facilite l'opération.

Conformément à l'invention, l'usinage que l'on peut réaliser sur l'ébauche crue a pour but principal de réaliser la courbure de la face du bracket qui est destinée à être collée sur la dent.

Cet usinage s'effectue par exemple selon une surface cylindrique qui a par exemple un rayon de 20 à 30 mm, de préférence à l'aide d'une meule diamantée à gros grains (par exemple de 200 à 500 microns) de manière à obtenir un état de surface rugueux pour favoriser le collage du bracket sur la dent.

L'usinage de l'ébauche crue peut avoir également pour objet de procéder à un ébarbage et à un arrondissement des angles de l'ébauche à l'aide d'une meule fine.

Conformément à l'invention, le frittage s'effectue, de préférence à l'air, à une température comprise entre environ 1300 °C et 1650 °C et de préférence comprise entre 1300 et 1400 °C pendant un temps par exemple d'environ 2 à 5 heures et de préférence de 2 à 3 heures.

Le chauffage à la température de frittage peut s'effectuer avec une vitesse de montée en température qui peut être par exemple de 5 à degrés par minute.

Le bracket ainsi obtenu est ensuite ramené progressivement à la température ambiante, par

exemple sur une période d'environ 20 à 60 minutes.

Le frittage est avantageusement conduit de manière à obtenir une céramique dont la taille de grain est inférieure à 1 micron et est de préférence comprise entre 0,2 et 0,3 micron.

L'encoche réalisée sur le dessus du bracket doit avoir des dimensions qui correspondent à celles de l'arc métallique qui doit être fixé sur le bracket.

Les arcs couramment utilisés sont par exemple des fils métalliques de 0,56 + ou - 0,02 mm de section.

Dans le cas où ces tolérances ne sont pas respectées, l'on procède à une rectification de l'encoche du bracket à l'aide d'une meule diamantée.

Dans le but de mieux faire comprendre l'invention on va en décrire maintenant à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif, un mode de réalisation représenté sur le dessin annexé dans lequel :

- la figure 1 est une vue en perspective d'un bracket selon l'invention,
- la figure 2 est une vue en coupe selon II-II de la figure 1,
- la figure 3 est une vue en élévation selon la flèche III de la figure 1,
- la figure 4 est une vue schématique du moule de pressage de l'ébauche crue.

On voit sur les figures 1, 2 et 3 un bracket 1 réalisé conformément à l'invention qui est une pièce de faibles dimensions qui présente par exemple une épaisseur d'environ 2,3 mm, une longueur d'environ 3,5 mm et une largeur d'environ 2,8 mm.

Le bracket 1 comporte une encoche supérieure 2 destinée à recevoir l'arc qui maintient les dents en étant fixé au bracket à l'aide de fils métalliques fins qui s'engagent dans les rainures latérales longitudinales 3 en contournant l'arc métallique qui est situé dans l'encoche 2 pour l'y maintenir.

La face inférieure du bracket est usinée conformément à un mode de réalisation préféré de l'invention avec une forme cylindrique concave 4 pour être collée sur la face externe de la dent.

La surface cylindrique 4 qui peut avoir un rayon d'environ 25 mm est réalisée de manière à présenter une certaine rugosité ce qui améliore la qualité du collage sur la dent.

La figure 4 est une vue schématique représentant la matrice dans laquelle l'ébauche crue peut être pressée. Cette matrice comporte une cavité 5 dont la forme générale correspond à celle de la section du bracket. Trois tenons démontables 6, 7 et 8 font saillie à l'intérieur de la cavité 5 pour constituer l'encoche 2 et les rainures 3.

La compression de l'ébauche s'effectue dans une direction perpendiculaire au plan de la figure 4.

EXEMPLE 1

Pour réaliser un bracket conformément à l'invention, on peut opérer comme suit :

On part d'une poudre d'oxyde de zirconium ayant une granulométrie moyenne d'environ 0,8 micron et un taux d'impureté de type métallique inférieur à 0,01%.

Cet oxyde de zirconium est partiellement stabilisé par adjonction d'une proportion pondérale de 5 % d'oxyde d'yttrium.

On ajoute environ 1 % en poids d'un liant constitué par un alcool polyvinylique.

On ajoute également au mélange 0,03 % en poids de $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 0,02 % en poids de $\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pour conférer au bracket une coloration et une translucidité qui correspond à celles d'une dent.

On procède ensuite à l'atomisation des particules de poudre d'oxyde de zirconium partiellement stabilisé pour obtenir des agglomérats sensiblement sphériques qui ont un diamètre d'environ 80 microns.

On procède alors au moulage par compression de l'ébauche crue dans un moule tel que celui représenté sur la figure 4 sous une pression d'environ 800 kg par cm^2 qui permet d'obtenir une ébauche crue ayant une densité d'environ 2,7 grammes par cm^3 .

Après quoi, l'on procède à l'ébarbage de l'ébauche et à l'arrondissement des angles des faces terminales et l'on usine l'évidement 4 représenté sur les figures 1,2 et 3 à l'aide d'une meule diamantée qui présente des grains d'environ 300 microns.

On procède ensuite au frittage à l'air de l'ébauche crue en l'introduisant dans un four que l'on porte à la température de 1400 °C à raison de 5 degrés par minute.

On maintient à cette température pendant environ 2 heures, après quoi on laisse refroidir l'ébauche dans le four.

On procède enfin au contrôle dimensionnel du bracket et à sa rectification éventuelle.

EXEMPLE 2

Dans une variante, on utilise un oxyde de zirconium partiellement stabilisé par une adjonction pondérale de 10% d'oxyde de magnésium ou de 9% d'oxyde de calcium, la granulométrie de la poudre de zircone ainsi partiellement stabilisée étant égale à environ 1 micron.

On incorpore ensuite 0,02% en poids d'acétate de fer hydraté ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 0,002% en poids d'acétate de manganèse hydraté ($\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et 0,03% en poids d'acétate de nickel hydraté ($\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) pour obtenir

l'apparence souhaitée. On ajoute 5% en poids de résine acrylique comme liant.

On agglomère cette poudre par atomisation pour obtenir des agglomérats sensiblement sphériques d'environ 200 microns de diamètre.

On réalise le moulage de l'ébauche avec une pression d'environ 3000 kilos par cm^2 ce qui permet d'obtenir une densité d'environ 3,4 grammes par cm^3 .

Le frittage s'effectue à l'air en élevant la température du four à raison de 10 degrés par minute, jusqu'à 1550 °C, température qui est maintenue pendant environ 4 heures, après quoi, on laisse refroidir le bracket qui est ensuite vérifié et éventuellement rectifié.

EXEMPLE 3

On part d'une poudre d'oxyde de zirconium partiellement stabilisée avec 16 % en poids d'oxyde de cérium (CeO_2) qui a une granulométrie d'environ 0,3 microns.

On ajoute environ 1 % en poids d'un liant à base d'alcool polyvinylique.

Pour conférer au bracket sa coloration et sa translucidité on ajoute au mélange 0,01 % en poids de sulfate de fer heptahydraté ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 0,03 % de sulfate de nickel hexahydraté ($\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et 0,01 % en poids de sulfate de manganèse heptahydraté ($\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). On procède à l'atomisation de manière à avoir des agglomérats sensiblement sphériques ayant un diamètre d'environ 150 microns.

On procède alors au moulage de l'ébauche crue sous une pression d'environ 2.000 kgs au cm^2 ce qui permet d'obtenir une ébauche ayant une densité d'environ 3,1 grammes par cm^3 .

Après avoir procédé à la finition de l'ébauche on réalise le frittage en portant l'ébauche de la température ambiante à 700 °C par une élévation de 2 °C/mn. On porte ensuite à 1600 °C avec une élévation de 5 °C/mn et l'on maintient pendant 3 heures à la température de 1600 °C.

Après refroidissement on procède au rectifiage de la base de l'ébauche avec une meule diamant ayant un grain d'environ 200 microns.

Il est bien entendu que les exemples ci-dessus n'ont été donnés qu'à titre indicatif et qu'ils peuvent recevoir toutes modifications désirables sans sortir pour cela du cadre de l'invention.

Revendications

1. Bracket en céramique frittée à base d'oxyde de zirconium partiellement stabilisé par adjonction de faible quantité d'oxyde, caractérisé par le fait que le bracket est non poreux et qu'il acquiert après frittage une teinte et une trans-

- lucidité correspondant sensiblement à celles des dents, grâce à l'adjonction supplémentaire d'oxyde de métaux de transition.
2. Bracket selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il a une taille de grain inférieure à 1 micron et de préférence comprise entre 0,2 et 0,5 micron. 5
 3. Bracket selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'en dehors des constituants visés à la revendication 1 il contient moins de 0,01 % d'autres impuretés. 10
 4. Bracket selon au moins une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'oxyde de zirconium est partiellement stabilisé par adjonction de 3 à 8 % et de préférence 3 à 5 % en poids d'oxyde d'yttrium, de 3 à 10 % en poids et de préférence 3 à 5 % en poids d'oxyde de calcium, de 8 à 15 % en poids et de préférence de 8 à 10 % en poids d'oxyde de magnésium, ou de 11 à 20 % en poids, et de préférence 14 à 17 % en poids d'oxyde de Cérium. 15 20 25
 5. Bracket selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les oxydes de métaux de transition sont choisis parmi l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse et l'oxyde de nickel. 30
 6. Procédé de fabrication d'un bracket du type dans lequel on mélange à un liant, une poudre d'oxyde de zirconium stabilisé, caractérisé par le fait que l'on ajoute à la poudre d'oxyde de zirconium partiellement stabilisé un liant organique soluble dans l'eau et au moins un oxyde de métaux de transition dans des proportions correspondant à la teinte et au degré de translucidité que l'on désire conférer au bracket ; que l'on atomise ce mélange pour obtenir des agglomérats de particules ; que l'on moule par pressage les agglomérats ainsi obtenus afin d'obtenir une ébauche crue ; qu'éventuellement on usine l'ébauche ainsi obtenue pour lui donner sa forme et/ou son état de surface définitifs et que l'on soumet l'ébauche à un frittage. 35 40 45 50
 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'oxyde de zirconium contient moins de 0,01 % d'impuretés de type métallique. 55
 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 et 7, caractérisé par le fait que l'oxyde de zirconium est partiellement stabilisé par adjonction de faible proportion d'oxyde.
 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que l'oxyde de zirconium est partiellement stabilisé par adjonction de 3 à 8 % et de préférence 3 à 5 % en poids d'oxyde d'yttrium, de 3 à 10 % en poids et de préférence 3 à 5 % en poids d'oxyde de calcium, de 8 à 15 % en poids et de préférence de 8 à 10 % en poids d'oxyde de magnésium, ou de 11 à 20 % en poids, et de préférence 14 à 17 % en poids d'oxyde de Cérium.
 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé par le fait que l'oxyde de zirconium partiellement stabilisé se présente sous la forme d'une poudre dont la granulométrie est comprise entre 0,02 et 1 micron.
 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisé par le fait que la poudre d'oxyde de zirconium partiellement stabilisé est traitée par atomisation pour obtenir des agglomérats sensiblement sphériques.
 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que les agglomérats ont un diamètre compris entre environ 50 et 200 microns et de préférence entre 80 et 100 microns.
 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, caractérisé par le fait que le liant organique soluble dans l'eau est introduit dans une proportion comprise entre environ 0,5 et 5 % en poids par rapport à l'oxyde de zirconium.
 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 13, caractérisé par le fait que les oxydes de métaux de transition sont choisis parmi l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse et l'oxyde de nickel.
 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 14, caractérisé par le fait que les oxydes métalliques sont incorporés sous forme pulvérulente ou sous forme de sels solubles qui après calcination, libèrent l'oxyde correspondant.
 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 15, caractérisé par le fait que le pressage de l'ébauche est réalisé avec des pressions comprises entre environ 750 et 3000 kg/cm².

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 16, caractérisé par le fait que le pressage de l'ébauche est tel qu'il permet d'obtenir pour cette dernière une densité comprise d'environ 2,5 à plus de 3 g/cm³.

5

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 17, caractérisé par le fait que l'on usine la partie de l'ébauche crue qui correspond à la surface du bracket qui doit être collée sur la dent à l'aide d'une meule à gros grains, par exemple de 200 à 500 microns.

10

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 18, caractérisé par le fait que le frittage s'effectue à une température comprise entre environ 1300 et 1650 ° C et de préférence entre 1300 et 1400 ° C.

15

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 19, caractérisé par le fait que le frittage s'effectue pendant une durée d'environ au moins 2 heures.

20

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 20, caractérisé par le fait que le frittage est conduit de manière à obtenir une céramique ayant une taille de grain inférieure à 1 micron et de préférence comprise entre 0,2 et 0,3 microns.

25

30

Claims

1. Bracket made of sintered ceramic based on zirconium oxide which is partially stabilized by addition of a small quantity of oxide, characterized in that the bracket is non-porous and that it acquires, after sintering, a colour and translucence substantially corresponding to those of teeth, by virtue of the supplementary addition of transition metal oxide.

35

40

2. Bracket according to Claim 1, characterized in that it has a grain size of less than 1 micron and preferably lying between 0.2 and 0.5 micron.

45

3. Bracket according to one of Claims 1 and 2, characterized in that, apart from the constituents referred to in Claim 1, it contains less than 0.01 % of other impurities.

50

4. Bracket according to at least one of the preceding claims, characterized in that the zirconium oxide is partially stabilized by addition of from 3 to 8 % and preferably 3 to 5 % by weight of yttrium oxide, from 3 to 10 % by weight and preferably 3 to 5 % by weight of

55

calcium oxide, from 0 to 15 % by weight and preferably from 8 to 10 % by weight of magnesium oxide, or from 11 to 20 % by weight, and preferably 14 to 17 % by weight of cerium oxide.

5. Bracket according to any one of the preceding claims, characterized in that the transition metal oxides are chosen from iron oxide, manganese oxide and nickel oxide.

6. Method for producing a bracket, of the type in which a stabilized zirconium oxide powder is mixed with a binder, characterized in that a water-soluble organic binder and at least one transition metal oxide are added to the partially stabilized zirconium oxide powder in proportions corresponding to the colour and to the degree of translucence which it is desired to impart to the bracket; in that this mixture is atomized in order to obtain agglomerates of particles; in that the agglomerates thus obtained are moulded by pressing in order to obtain a green preform; in that the preform thus obtained is optionally machined in order to give it its final shape and/or surface condition and in that the preform is subjected to sintering.

7. Method according to Claim 6, characterized in that the zirconium oxide contains less than 0.01 % of impurities of metallic type.

8. Method according to either one of Claims 6 or 7, characterized in that the zirconium oxide is partially stabilized by addition of a low proportion of oxide.

9. Method according to Claim 8, characterized in that the zirconium oxide is partially stabilized by addition of from 3 to 8 % and preferably 3 to 5 % by weight of yttrium oxide, from 3 to 10 % by weight and preferably 3 to 5 % by weight of calcium oxide, from 8 to 15 % by weight and preferably from 8 to 10 % by weight of magnesium oxide, or from 11 to 20 % by weight, and preferably 14 to 17 % by weight of cerium oxide.

10. Method according to any one of Claims 6 to 9, characterized in that the partially stabilized zirconium oxide is in the form of a powder whose size grading lies between 0.02 and 1 micron.

11. Method according to any one of Claims 6 to 10, characterized in that the partially stabilized zirconium oxide powder is treated by atomization in order to obtain substantially spherical

agglomerates.

12. Method according to Claim 11, characterized in that the agglomerates have a diameter lying between approximately 50 and 200 microns and preferably between 80 and 100 microns. 5
13. Method according to any one of Claims 6 to 12, characterized in that the water-soluble organic binder is introduced in a proportion lying between approximately 0.5 and 5 % by weight with respect to the zirconium oxide. 10
14. Method according to any one of Claims 6 to 13, characterized in that the transition metal oxides are chosen from iron, manganese oxide and nickel oxide. 15
15. Method according to any one of Claims 6 to 14, characterized in that the metal oxides are incorporated in pulverulent form or in the form of soluble salts which, after calcining, release the corresponding oxide. 20
16. Method according to any one of Claims 6 to 15, characterized in that the pressing of the preform is carried out with pressures lying between approximately 750 and 3000 kg/cm². 25
17. Method according to any one of Claims 6 to 16, characterized in that the pressing of the preform is such that it makes it possible to obtain, for the latter, a density lying between approximately 2.5 to more than 3 g/cm³. 30
18. Method according to any one of Claims 6 to 17, characterized in that that part of the green preform which corresponds to the surface of the bracket which is to be bonded onto the tooth is machined using a grinder with coarse grains, for example from 200 to 500 microns. 35
19. Method according to any one of Claims 6 to 18, characterized in that the sintering is carried out at a temperature lying between approximately 1300 and 1650 °C and preferably between 1300 and 1400 °C. 40
20. Method according to any one of Claims 6 to 19, characterized in that the sintering is carried out for a duration of approximately at least 2 hours. 45
21. Method according to any one of Claims 6 to 20, characterized in that the sintering is carried out so as to obtain a ceramic having a grain size less than 1 micron and preferably lying between 0.2 and 0.3 microns. 50

Patentansprüche

1. Halterung (Klammer) aus Sinterkeramik auf Basis von durch Zusatz an einer geringen Menge eines Oxids teilweise stabilisiertem Zirkoniumoxid, dadurch gekennzeichnet, daß die Klammer nicht porös ist und ihr nach dem Sintervorgang ein deutlich den Zähnen entsprechendes Aussehen und eine entsprechende Durchsichtigkeit aufgrund des ergänzenden Zusatzes an Übergangsmetalloxiden verliehen wird.
2. Halterung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Korngrößendurchmesser weniger als 1 µm und vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,5 µm beträgt.
3. Halterung gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß abgesehen von den Bestandteilen gemäß Anspruch 1 weniger als 0,01 % anderer Verunreinigungen enthalten sind.
4. Halterung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Zirkoniumoxid durch den Zusatz von 3 bis 8 Gew.-% und vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-% Yttriumoxid, 3 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-% Kalziumoxid, 8 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise 8 bis 10 Gew.-% Magnesiumoxid oder 11 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 14 bis 17 Gew.-% Ceroxid teilstabilisiert ist.
5. Halterung gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetalloxide unter Eisenoxid, Manganoxid und Nickeloxid ausgewählt sind.
6. Verfahren zur Herstellung einer Halterung von der Art, bei der pulverisiertes, stabilisiertes Zirkoniumoxid mit einem Bindemittel vermischt wird, dadurch gekennzeichnet, daß zu teilstabilisiertem, pulverisiertem Zirkoniumoxid ein in Wasser lösliches, organisches Bindemittel sowie mindestens ein Übergangsmetalloxid in einer Menge hinzugegeben werden, welche ausreicht, der Klammer das gewünschte Aussehen und gewünschte Maß an Durchsichtigkeit zu verleihen, wobei diese Mischung zum Erhalt von Teilchenagglomeraten versprüht und zum Erhalt eines Rohprodukts die so erhaltenen Agglomerate unter Druck vermahlen sowie gegebenenfalls das so erhaltene rohe Vorprodukt zur Formgebung und/oder zur Erzielung der endgültigen Oberfläche weiterverarbeitet und das Vorprodukt einem Sinterprozeß zufführt.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Zirkoniumoxid mindestens 0,01 % Verunreinigungen vom Metalltyp aufweist.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Zirkoniumoxid durch den Zusatz einer geringen Oxidmenge teilstabilisiert wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Zirkoniumoxid durch den Zusatz von 3 bis 8 Gew.-% und vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-% an Yttriumoxid, 3 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-% an Kalziumoxid, 8 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise 8 bis 10 Gew.-% Magnesiumoxid oder 11 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 14 bis 17 Gew.-% Ceroxid teilstabilisiert wird.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das teilstabilisierte Zirkoniumoxid in Form eines Pulvers vorliegt, dessen Korngrößenverteilung zwischen 0,02 und 1 μm beträgt.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das pulverförmige teilweise stabilisierte Zirkoniumoxid zum Erhalt merklich kugelförmiger Agglomerate versprüht wird.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Agglomerate einem Durchmesser zwischen etwa 50 und 200 μm und vorzugsweise zwischen 80 und 100 μm aufweisen.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche organische Bindemittel in einer Menge zwischen etwa 0,5 und 5 Gew.-% in bezug auf das Zirkoniumoxid eingesetzt wird.
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetalloxide unter Eisenoxid, Manganoxid und Nickeloxid ausgewählt werden.
15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide in Form eines Pulvers oder in Form löslicher Salze, welche nach dem Kalzintieren das entsprechende Oxid freisetzen, eingearbeitet werden.
16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Verpressung des Vorproduktes bei einem Druck im Bereich zwischen etwa 750 und 3000 kg/cm^2 durchgeführt wird.
17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpressen des Rohprodukts unter Bedingungen erfolgt, welche eine Dichte des Rohproduktes im Bereich zwischen ungefähr 2,5 und höher bis zu 3 g/cm^3 entstehen lassen.
18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Partie des rohen Vorprodukts weiterverarbeitet, welche der Oberfläche der Halterung entspricht, die am Zahn mittels einer grobförmigen Schleifscheibe, beispielsweise mit einem Korndurchmesser zwischen 200 und 500 μm exakt angepaßt werden soll.
19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Sintervorgang bei einer Temperatur zwischen ungefähr 1300 und 1650 $^{\circ}\text{C}$ und vorzugsweise zwischen 1300 und 1400 $^{\circ}\text{C}$ stattfindet.
20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Sintervorgang während einer Dauer von ungefähr mindestens 2 Stunden durchgeführt wird.
21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Sintervorgang in einer Weise durchgeführt wird, daß ein Keramikkörper mit einer durchschnittlichen Korngröße von kleiner als 1 μm und vorzugsweise ein solcher im Korngrößenbereich zwischen 0,2 und 0,3 μm erhalten wird.

Fig: 1

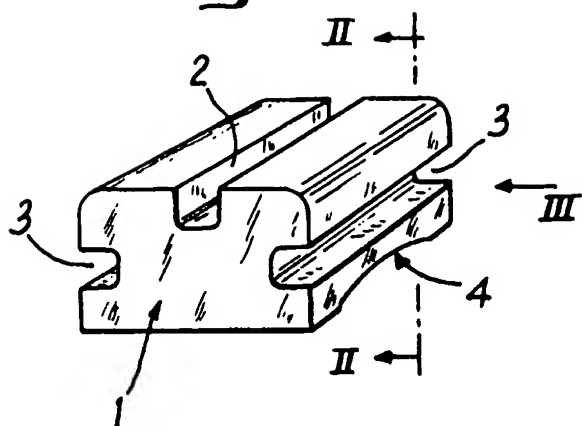


Fig: 2

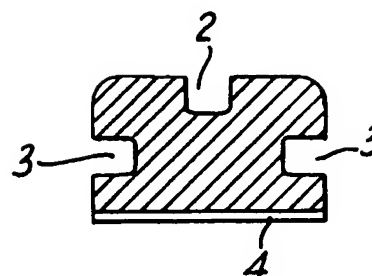


Fig: 3

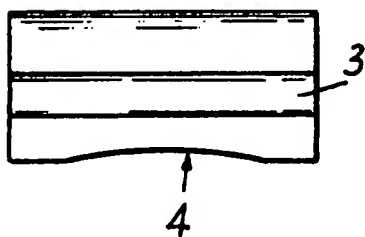


Fig: 4

